

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 61084341
PUBLICATION DATE : 28-04-86

APPLICATION DATE : 02-10-84
APPLICATION NUMBER : 59206669

APPLICANT : METAL RES CORP:KK;

INVENTOR : OTOYA TOHEI;

INT.CL. : C22C 1/02 C22C 33/04 // C21C 7/04 C22B 9/10 C22C 19/03 C22C 19/07 C22C 38/06

TITLE : MANUFACTURE OF ALLOY HAVING SMALL CONTENT OF OXYGEN, SULFUR AND NITROGEN

ABSTRACT : PURPOSE: To manufacture alloy having a small content of oxygen, sulfur and nitrogen by charging the molten metal of Fe-based, Co-based or Ni-based alloy in a vessel lined with CaO series refractories, adding Al, B and alkali metal or the like in the vacuum or gaseous Ar atmosphere and allowing the mixture to react with each other.

CONSTITUTION: The molten metal of Fe-based alloy of various special steels or the like, Co-based alloy or Ni-based alloy which is heat resistant, corrosion resistant and the magnetic alloy is charged into a metallurgical vessel lined with the basic refractories contg. >40% CaO. The inside of the vessel is made to vacuum or gaseous Ar atmosphere and at least one kind of additive selected among Al, B or alkali metal such as Na, K and Li is added into the molten metal. In this case, oxygen content contained in the molten metal is kept to ≥ 70 ppm and the remaining quantity of Al, Ca and alkali metal after the reaction has been finished is respectively regulated to 0.06~20.0%, 0.005~0.025% and 0.001~10.0%. The molten alloy metal having a small content of oxygen, sulfur and nitrogen is easily obtained.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-84341

⑤Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	④公開 昭和61年(1986)4月28日
C 22 C 1/02		7518-4K	
33/04		6535-4K	
// C 21 C 7/04		7619-4K	
C 22 B 9/10		7325-4K	
C 22 C 19/03		7518-4K	
19/07		7518-4K	
38/06		7147-4K	審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑭発明の名称 酸素、硫黄、窒素含有量の少ない合金の製造方法

⑰特 願 昭59-206669

⑱出 願 昭59(1984)10月2日

⑲発 明 者	出 川 通	倉敷市藤戸町天城2465-31
⑲発 明 者	音 谷 登 平	東京都世田谷区成城2-36-14
⑰出 願 人	三井造船株式会社	東京都中央区築地5丁目6番4号
⑰出 願 人	株式会社メタルリサーチ・コーポレーション	東京都中央区銀座8-18-3
⑳代 理 人	弁理士 重 野 剛	

明 細 書

1. 発明の名称

酸素、硫黄、窒素含有量の

少ない合金の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) CaO 40%以上含有する塩基性耐火物をもって裏付けされた容器内のFe基、Co基又はNi基の合金溶湯中に真空又はアルゴン雰囲気中、Al、並びに、B及びアルカリ金属からなる群から選ばれる少なくとも1種、を存在せしめることを特徴とする酸素、硫黄、窒素含有量の少ない合金の製造方法。

(2) 溶湯中の酸素含有量が70ppm以上であることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の製造方法。

(3) 製造される合金中のAl、B及びアルカリ金属からなる群から選ばれる1種以上、の残留量が、0.06~20.0%、0.01~10.0%であることを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項に記載の製造方法。

(4) アルカリ金属がNa、Li、Kであることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれか1項に記載の製造方法。

(5) CaO 40%以上含有する塩基性耐火物をもって裏付けされた溶解炉又は取鍋内の、Fe基、Co基又はNi基の合金溶湯中に、真空又はアルゴン雰囲気中、Al、Ca、並びに、B及びアルカリ金属からなる群から選ばれる少なくとも1種、を存在せしめることを特徴とする酸素、硫黄、窒素含有量の少ない合金の製造方法。

(6) 製造される合金中のAl、Ca、及びアルカリ金属からなる群から選ばれる少なくとも1種、の残留量が、各々0.06~20.0%、0.0005~0.025%、0.001~10.0%であることを特徴とする特許請求の範囲第5項に記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は酸素、硫黄ならびに窒素含有量の極めて少ないFe基、Co基、Ni基合金の製造方法

に関する。

〔従来技術〕

Fe基、Co基、Ni基合金は、機械的性質、耐熱性ならびに耐食性等優れた性質を有するものが多い。ところが残留酸素及び硫黄が多いと加工性が低下するので、残留酸素及び硫黄を十分に少なくすることが重要である。

真空又はアルゴンガス雰囲気下での、精錬中の脱酸、脱硫について、特公開54-849号、特公開54-24688及び特開昭52-58010号に、それぞれCaO（酸化カルシウム）含有率の高い塩基性耐火物で裏付けされた溶解炉又は取鍋を用い、真空又はアルゴンガス雰囲気中で溶湯中にアルミニウム（Al）またはその合金を添加することを特徴とする脱酸、脱硫方法が提案されている。この原理は、Alの添加により耐火物中のCaOを還元し、還元生成物であるカルシウム（Ca）により溶湯中の硫黄（S）、酸素（O）を除去するものである。

〔発明が解決しようとする問題点〕

3

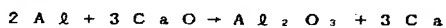
Co基又はNi基の合金溶湯中に真空又はアルゴン雰囲気下でAl、Ca、並びに、B及びアルカリ金属からなる群から選ばれる少なくとも1種、を存在せしめることを特徴とする酸素、硫黄、窒素含有量の少ない合金の製造方法、を要旨とするものである。

なお本明細書において％は重量％を表わす。

以下本発明の構成について詳細に説明する。

本発明は方法においては、CaO40％以上含有する塩基耐火物をもって裏付けされた溶解炉又は取鍋内の、Fe基、Co基又はNi基の合金溶湯中に、真空又はアルゴン雰囲気下でAl、並びに、B及びアルカリ金属からなる群から選ばれる少なくとも1種、あるいはこれに更にCa、を存在せしめる。

溶湯中のAlの一部は、直接に、溶湯中の酸素と結合して脱酸を行なうが、Alの他の部分は耐火物表面のCaOと反応して



となり、CaとAl₂O₃が生じる。このCaは

5

上記従来方法では、一応の脱酸、脱硫が可能であるが、CaO耐火物壁を利用する方法であるため、多量の溶湯を処理する際には、長時間を要するという欠点がある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、上記欠点を改善するためにAlと共にB、Na、K、Li、Ca等を合金溶湯中に存在させることで、CaO耐火物壁の活性度を向上させ、反応速度を上昇させると共に、最終平衡値を低減させるものであり、

CaO40％以上含有する塩基性耐火物をもって裏付けされた容器内のFe基、Co基又はNi基の合金溶湯中に真空又はアルゴン雰囲気下でAl、並びに、B及びアルカリ金属からなる群から選ばれる少なくとも1種、を存在せしめることを特徴とする酸素、硫黄、窒素含有量の少ない合金の製造方法、及び

CaO40％以上含有する塩基性耐火物をもって裏付けされた溶解炉又は取鍋内の、Fe基、

4

脱酸、脱硫反応し、CaO、CaSとなる。

一方、Al₂O₃は、

$Al_2O_3 + 3CaO \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3$ なる反応により3CaO・Al₂O₃（以下C₃Aということがある。）が耐火物表面に生じる。

なお溶湯中の酸素が70ppm未満であると、このC₃Aの生成よりも、12CaO・7Al₂O₃（以下C₁₂A₇ということがある。）を主体とした組成物の生成が進行し易いことが認められた。この原因については、溶湯中の酸素濃度が小さいと、添加されたAlが炉壁のCaOと反応しやすくなり、そのため耐火物表面のAl₂O₃ポテンシャルが高くなり、CaO-Al₂O₃反応系がAl₂O₃リッチな方向にシフトするためであると推察される。

周知の如く、C₃AはC₁₂A₇に比較して脱硫能力が著しく高い（例えば「鉄と鋼」68巻（1982）、6号、68頁参照）。従って、溶湯の脱硫が強力かつ十分に行なわれるためには、溶湯中の酸素含有量は70ppm以上であることが好ま

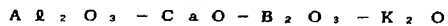
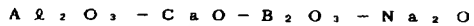
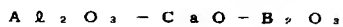
6

しい。

このように、A₂により脱酸が、またA₂により生じた活性なCa、C₃Aにより脱酸と脱硫が行なわれる。

また、時間の経過と共に、次第に溶湯中のN量は減少してくる。これはCa等の蒸発（沸騰）等に伴ってNも溶湯から離脱するためである。この脱窒速度は、アルゴン又は真空雰囲気下では、脱酸、脱硫の進行に従って著しく向上する。本発明においては、溶湯中に、A₂と共にB及びアルカリ金属からなる群から選ばれる少なくとも1種あるいは、これらに加えてCaを存在せしめる。アルカリ金属としてはNa、K、Liが挙げられる。

溶湯中に存在するCa、B、Na、K、Liは、CaO、B₂O₃、Na₂O、K₂O、Li₂Oとなり、耐火物壁に



7

となるように溶湯中に存在せしめるのが好ましい。

本発明方法において、合金中のA₂残留量を0.06～2.0%の範囲に限定した理由は、アルミニウム残留量0.06%未満では十分な脱酸は行なわれないのみならず、Caの生成も行なわれず、Caによる脱硫、脱酸は行なわれず、かつCaによる十分な脱硫、脱酸の条件である仕上合金中の残留カルシウム量が0.0005%以上にならないからである。

一方上限としては、アルミニウムが2.0%を超える合金は実用性に乏しいからである。

本発明において、合金中のCa残留量を0.0005～0.025%の範囲と限定した理由は、Ca含有量0.0005%未満においては合金中の酸素、硫黄、窒素を大幅に低減することができず、一方上限としてCa含有量を0.025%以下としたのは、Caは合金中に0.025%より多くは合金させることはできず、それ以上のCaは蒸発するからである。

9

等の低融点組成物を形成し、脱酸、脱硫速度を増大させる。

即ち、Ca、B、Na、K、Li等の酸化物は炉壁表面に形成されたC₃A等のカルシウムアルミネート組成物の融点を下げその中の化合物、原子もしくはこれらのイオン（例えばS²⁻など）の拡散を容易とし、脱酸、脱硫反応を加速するものである。

またCaO、B₂O₃、アルカリ金属の酸化物、とりわけB₂O₃、アルカリ金属酸化物は、スラグに取り込まれたときに該スラグの融点をも低下させ、かつその粘度を低下させる。これにより、該スラグ中へのS²⁻等のイオンやその他の原子、化合物の拡散係数を大きくし、脱酸速度、脱硫能が大幅に向上される。

A₂、Ca、B及びアルカリ金属は、製造されるFe、Co、Ni基合金中の残留量が、

A₂ : 0.06～20.0%

Ca : 0.0005～0.025%

B及びアルカリ金属 : 0.001～10.0%

8

B残留量は0.001%以下ではその存在量が少なすぎ、B存在による効果が少なく、また10.0%より多いと合金が脆くなる。好ましいB残留量は0.005～3%である。

本発明において、これらA₂、Ca、Na及びアルカリ金属のうちのいずれかが既に溶湯中に存在する場合には、それ以外のものを溶湯に添加すれば良い。

A₂、Ca、Na及びアルカリ金属を溶湯中に添加する場合には、これらを合金形態で添加しても、別々に添加しても良く、その添加の形態に特に制限はない。A₂、Bについては、これらを別々に添加することも可能であるが、Ca、アルカリ金属は反応性が高く取り扱い性に問題を有することから、合金の形態で添加するのが好ましい。単体、合金いずれの場合においても、線状体、棒状体、ブロック、粉体の様々な形で添加可能である。

合金を添加する場合A₂-B合金であればB含有量0.001～9.5%の合金、またA₂-B-

アルカリ金属合金であればアルカリ金属含有量0.1~30%のものが好ましい。アルカリ金属含有量が30%を超える合金は添加時に激しく反応するため好ましくない。

本発明方法の対象とする合金は、Fe基、Co基又はNi基の合金である。

Fe基の合金としては、普通元素C、Si、Mn、P、Sを含有し、特殊な性質を与えるため上記普通元素の他にNi、Cr、Co、W、Mo、Al等の特殊元素はもとより、普通元素に属するものでも、普通元素として加えられている合金鋼が代表的である。低合金鋼としては、高力低合金鋼、高温高圧低合金鋼、石油工業用低合金鋼があり、中合金鋼にはクロム鋼、ニッケル鋼等があり、高合金鋼には高クロムステンレス鋼、高クロム-ニッケルステンレス鋼等がある。

ニッケル基合金としては、ニッケルを主な構成成分として含有している主として耐熱耐食性合金や磁性合金等が挙げられ、これに属する合金としては、Ni-Cu合金(モノメタル)、Ni-

Cr-Fe系合金(インコネル)、Ni-Mo系合金(ハステロイA、B)、Ni-Mo-Cr-W系合金(ハステロイC)、Ni-Si系合金(ハステロイD)、Ni-Ta系合金等がある。

Co基合金としては、Coを主な構成成分として含有している耐熱合金、耐食性合金、超合金、磁性合金等であり、これに属する合金には、Co-Cr-W-C系合金(ステライト)、Co-Fe系合金(ductile cobalt)、Co-Cr-Ni-Mo(Eligiloy合金)、Co-Cr-Ni-W(Haynes)、Vicalloy、Renendur、Permendur等の磁性材料用Co合金、或はNi、Tiの析出を利用したCo基超合金等が挙げられる。

また、本発明方法において使用する裏付け耐火物は、カルシア耐火物(CaO)、ラルナイト耐火物(安定化 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)、メルウイナイト耐火物($3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$)、アノルサイト耐火物($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)

11

ならびにCaOを富化したドロマイト耐火物等があり、いずれもCaOを40%以上含有する塩基性耐火物である。

本発明方法において、裏付け耐火物のCaO含有率を40%以上に限定する理由は、40%未満のCaOを含有する塩基性耐火物にあっては、その中のCaOは他の酸化物と強固に結合しているため、CaOの活性が少なく、アルミニウムにより還元されず、40%以上のCaOを有する塩基性耐火物中のCaOは活性が大でアルミニウムによってよく還元することができるからである。

また、CaOを40%以上含む耐火物は、 Al_2O_3 や SiO_2 等の酸化物を反応し易く、従って、溶湯中の酸化物を吸収し、酸化物介在量を大幅に減少させる。またCaOを40%以上含む耐火物はC、Ti、Zr等に対する安定性が高いので、高溶溶解が可能となる。

[作用]

上述の如く、Al、Ca、B、Na、K、Li等の作用により、CaO耐火物壁の活性度が向上

13

12

され、効果的な脱酸、脱硫、脱窒が行なわれる。またCaO含有率の高い炉壁は、上記反応を促進すると共に、酸化物を吸収し、溶湯、又は合金中の酸化物介在量を減少させる。

[実施例]

以下実施例について説明する。

実施例1

第2表に示す組成のCaO坩堝内で第3表に示す組成の電解鉄に0.03%程度の硫黄成分になるように予めFeSを添加した鉄500gを50KHz高周波溶解炉にて溶解し、アルゴン雰囲気下で、Al-50B合金を0.4wt%添加した。

坩堝内の合金溶湯の酸素含有量、硫黄含有量、窒素含有量の経時変化を測定した。

その結果を第1図に示す。

なお、使用に供したCaO坩堝は、一級試薬のCaOを原料とし、これを20メッシュに粉碎後、坩堝型中へ入れてよくつき固め、固められた坩堝を約900℃、24時間電気抵抗炉中で仮焼

14

することにより作製した。

第1表(増成組成)(wt%)

成 分	実施例
CaO	>98
SiO ₂	<0.5
Al ₂ O ₃	<0.2
Fe ₂ O ₃	<0.5
P ₂ O ₅	<0.02
MgO	<0.5

第2表(電解鉄組成)(wt%)

成 分	含有率
C	≦0.005
S	≦0.002
P	≦0.004
Si	≦0.004
Mn	≦0.004
Cu	≦0.004

比較例1

A 2-50 B 合金の代わりに金属 A 2 を添加したこと以外は実施例 1 と同様の手順により実験を行なった。その結果を第 1 図に示す。

第 1 図より、本発明の方法によれば、酸素、硫

黄及び窒素含有量の少ない溶湯が速やかに得られることが認められる。

[効果]

以上の通り、本発明によれば、Fe 基、Co 基又は Ni 基超合金の極めて強力な脱酸、脱硫、脱窒を行なうことができ、O、N、S が極めて少なく、クリープ強度、耐熱性、塑性、溶接性、鍛造性等の諸特性に著しく優れた合金を製造することができる。また介在される酸化物も殆ど無い。

4. 図面の簡単な説明

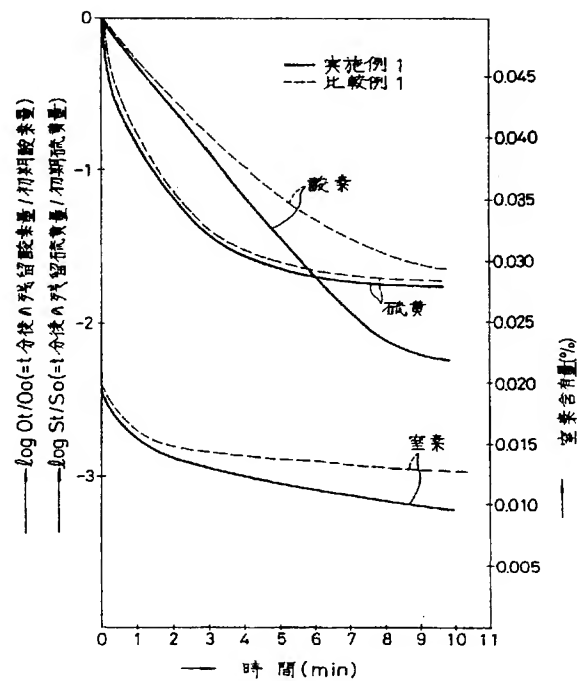
第 1 図は実施例 1 及び比較例 1 で得られた、溶湯中の酸素、硫黄及び窒素含有量の経時変化を示すグラフである。

代 理 人 弁 理 士 重 野 剛

15

16

第 1 図



特許 名称 鋼板

昭和59年12月5日

特許庁長官殿

1 事件の表示

昭和59年 特許願 第206669号

2 発明の名称

酸素、硫黄、窒素含有量の少ない合金の製造方法

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 (590) 三井造船株式会社
(ほか1名)

4 代理人

住 所 東京都港区赤坂4丁目8番19号
〒107

408-0471 (代表)

氏 名 弁理士(8691) 重 野 剛

5 補正命令の日付

自 発

6 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄及び図面

7 補正の内容

(1) 図面の第1図を別紙の通り訂正する。

(2) 明細書第11頁第8行に「特殊な性質」とあるのを「Cを2%以下含有する炭素鋼と、特殊な性質」と訂正する。

(3) 明細書第11頁第11行に「普通元素として」とあるのを「普通元素の含有範囲を超え、特殊な性質の付加を目的として」と訂正する。

(4) 明細書第11頁第12行に「低合金鋼」とあるのを「合金鋼のうち、低合金鋼」と訂正する。

(5) 明細書第13頁第13行に「酸化物を」とあるのを「酸化物と」と訂正する。

(6) 明細書第14頁第8行に「第2表」とあるのを「第1表」と訂正する。

(7) 明細書第14頁第8行に「第3表」とあるのを「第2表」と訂正する。

以 上

方 式 査

神 川

2

第 1 図

